



FILE COPY

⑮ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 199 19 357 A 1**

⑤ Int. Cl.:  
**C 08 G 63/183**  
C 08 G 63/88  
C 08 J 5/18  
C 08 L 67/00

⑦ Aktenzeichen: 199 19 357.6  
② Anmeldetag: 28. 4. 1999  
④ Offenlegungstag: 2. 11. 2000

DE 199 19 357 A 1

⑦ Anmelder:  
Bühler AG, Uzwil, CH

⑦ Vertreter:  
Frommhold, J., Dr., Pat.-Ass., 38114 Braunschweig

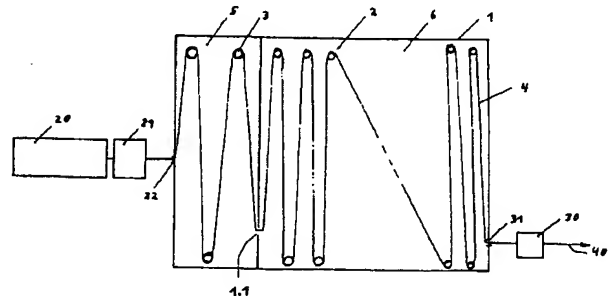
⑦ Erfinder:  
Ruf, Arthur, Dr., Uzwil, CH

⑤ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht  
zu ziehende Druckschriften:  
EP 08 25 221 A1

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

⑤ Verfahren zur thermischen Behandlung von PET in fester Phase und Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens

⑤ Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur thermischen Behandlung von PET, insbesondere hochmolekularer PET, und eine Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens. Die Aufgabe besteht darin, den Aufwand für eine Kristallisation und SSP-Behandlung von PET spürbar zu verringern. Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, dass das PET-Material aus der Schmelze zu einer Folienbahn ausgezogen wird und direkt in einen Behandlungsraum zur Kristallisation und SSP-Behandlung überführt wird. In diesem wird die Folienbahn so geführt, dass ein Kleben vermieden wird und eine spürbar kürzere Verweilzeit erreichbar ist.



DE 199 19 357 A 1

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur thermischen Behandlung von PET, insbesondere von PET in Folienform, die aus der schmelzflüssigen Phase gewonnen werden, einer Kristallisation unterzogen und nachfolgend in Folien- oder Fadenform nachkondensiert werden. Die Erfindung betrifft weiterhin eine Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens.

Die so behandelten PET-Folien können für verschiedenste Zwecke angewandt und entsprechend nachbehandelt werden.

Üblicherweise werden hochmolekulare PET bzw. PET mit hohem IV-Wert, wie sie z. B. für Getränkeflaschengranulat erforderlich sind, aus amorphem Granulat durch nachfolgendes Kristallisieren und Nachkondensieren in fester Phase gewonnen. Amorphes Polyestergranulat wird aus einer Schmelze heraus gewonnen, im Wasserbad gekühlt und nachfolgend z. B. granuliert, wobei auch ein Kristallisieren und Polymerisieren direkt nachfolgen kann, wie dies z. B. in den US-PS 4064112 oder 4238593 beschrieben. So erfolgt gemäss der US-PS 4238593 eine Veresterung mit nachfolgender Polymerisation des Prepolymers im festen Zustand in einem statischen Bett unter Bildung eines polykondensierten Polyesters mit einem IV von mindestens 0,7. Die Veresterung (Flüssigphase) erfolgt bei Temperaturen oberhalb von 240°C, eine partielle Polykondensation im Vakuum bei mindestens 260°C, eine Trocknung bei 140°C bis 180°C und der abschliessende SSP-Prozess bei ca. 200°C bis 240°C. Die Kristallisation kann auch gemäss der US-PS 4064112 bzw. der DE-AS 25 59 290 durch ein Rührwerk unterstützt werden. Gemäss einer weiteren bekannten Lösung können die Rührwerksflügel mit Gasaustrittsöffnungen versehen werden, so dass eine rotierende Sprudelschicht erzeugt werden kann.

Weiterhin lehrt die WO 96/22179 eine Tropfenbildung aus der Schmelzphase heraus, wobei die Tropfen in einer Wärmekammer einer Kristallisation unterliegen und nachfolgend in eine Einrichtung zur Nachkondensation gefördert werden.

Die Kristallisation kann sowohl im Temperaturbereich von ca. 130°C bis 180°C (DE-OS 19 05 677, US-PS 3544525) als auch von mehr als 220°C (DE-AS 25 59 290) erfolgen. Wesentliche Einflussfaktoren hierbei sind Klebrigkeit und Verweilzeit der Granulate sowie auch deren Bewegungsverhalten in den Behandlungsräumen.

Gemäss der EP-B-379684 kann die Kristallisation des amorphen Granulates auch in zwei Wirbelbetten erfolgen, wobei das eine durch eine sprudelnde Wirbelschicht (140°C–180°C) mit Mischcharakteristik und das zweite durch ein Fließbett (ca. 180°C) mit Kolbenströmungscharakteristik gekennzeichnet ist. Dem folgt ein SSP-Schritt im Dächertrockner. Dadurch ist ein kostengünstiger, kontinuierlicher Prozess gegeben, der materialschonend (ohne bewegte Teile) ist und eine einheitliche Endqualität ermöglicht.

Der wesentliche Nachteil des beschriebenen Standes der Technik ist darin zu sehen, dass der apparative und technologische Aufwand sehr hoch ist, wobei insbesondere der diffusionskontrollierte SSP-Schritt durch übliche Verweilzeiten im Reaktor von mehr als 8 Stunden gekennzeichnet ist.

Es ist nun weiterhin bekannt, PET (auch in Mischung mit rezykliertem Material) mit IV von weniger als 0,7 in einem Extruder zu kristallisieren bzw. rekristallisieren und zu thermoplastischen Formteilen zu extrudieren (US-PS 5503790). Gemäss der US-PS 5505900 können hochmolekulare PET-Produkte auch in einem langen Prozess in Form von Extrudaten aus einer Schmelze gebildet werden.

Während des Auszugsvorganges wird das extrudierte Material einer UV-Behandlung unterzogen. Im Einzelnen wird das Material nach dem Verlassen eines Einwellen-Extruders in zwei beheizten Werkzeugen gerichtet und gelangt über ein Zugband in einen Ofen und Rolleneinrichtungen und wird einer UV-Bestrahlung unterzogen in Verbindung mit hohem Zug. Ziel ist die Herstellung hochvernetzter Polyester-Produkte.

Ein Co-Extrusionsverfahren für beschichtete Polyester-Werkstoffe wird auch in der WO 96/16115 beschrieben.

Die WO 96/22179 beschreibt ein SSP-Verfahren, bei welchem aus einer Schmelze kristallisierende Pellets zwecks Kristallisation auf ein beheiztes Band gelangen und mittels diesem in einen SSP-Reaktor gefördert werden. Auch dieses Verfahren entspricht den vorgenannten SSP-Prozessen.

Der Erfindung liegt nun die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur thermischen Behandlung von PET zu entwickeln, das eine drastische Vereinfachung und Verkürzung von Kristallisation und Nachkondensation in fester Phase ermöglicht. Eine weitere Aufgabe der Erfindung besteht in der Schaffung einer entsprechenden Vorrichtung hierzu.

Die Erfindung geht von der Erkenntnis aus, dass die nach klassischen Verfahren aus der Schmelze gewonnenen PET-Pellets oder Tropfen einen hohen Aufwand erfordern, um ein Verkleben beim Kristallisieren und Nachkondensieren zu verhindern. Dieser Aufwand ist aber auch dadurch bedingt, dass diese Pellets mit einer Länge von ca. 3 mm entsprechend hohe Verweilzeiten in den Behandlungseinrichtungen, insbesondere im Reaktor bedingen. Ohne grundlegende Veränderung der Konfiguration des zu behandelnden PET-Materials ist also auch eine grundlegende Veränderung des Verfahrens nicht gegeben. Hier setzt nun die Erfindung ein, indem die an sich hinreichend bekannte Herstellung von Folien oder auch Fäden aus einer Schmelze (Meltphase) mit einem geeigneten Regime zur Kristallisation und SSP-Behandlung kombiniert wird. Grundlage ist die an sich ebenfalls bekannte Tatsache, dass die Reaktionsgeschwindigkeit von der Diffusion (Diffusionsweg) und damit auch der Abmessungen, hier der Foliendicke abhängt. Ist also eine Folie geeignet dünn und damit der Diffusionswiderstand niedrig, so wird eine hohe Reaktionsgeschwindigkeit möglich.

Der wesentliche Nachteil des bekannten Standes der Technik besteht ja vor allem darin, dass das schmelzflüssige Polymerisat nach dem Übergang in die feste Phase bis auf Raumtemperatur gekühlt wird, nur um es anschliessend wieder zu erwärmen. Dies erfordert auch einen hohen Geräteaufwand.

Zwar haben auch Pulver kurze Diffusionswege, doch ist die Handhabung von Pulvern schwieriger (Fliessfähigkeit, Durchströmen mit Gas, Wärmezufuhr oder grosse spezifische Oberfläche/Verkleben).

Das Erstarren der herzustellenden Folie kann unter trockenen und feuchten Bedingungen erfolgen. Eine Erstarrung unter Feuchtigkeitseinwirkung erfordert einen höheren Aufwand, eine trockene Erstarrung ist trotz aller übrigen Probleme einfacher, zumal beim Erstarren der Schmelze unter trockenen Bedingungen ein gesonderter Trocknungsschritt entfällt.

Da ein Folienband so geführt werden kann, dass ein Berühren der Bahnen unterbleibt, kann die Arbeitstemperatur näher am Schmelzpunkt liegen, weil ein Kleben beim Kristallisieren nahezu ausgeschlossen werden kann. Höhere Behandlungstemperatur und geringe Materialdicke ermöglichen nun eine hohe Reaktionsgeschwindigkeit und damit wesentlich geringere Verweilzeiten (ca. 1–3 h).

Das so behandelte PET-Material kann für eine nachfolgende Lagerung oder Weiterverarbeitung z. B. auf Rollen gewickelt oder auch wieder zerkleinert werden.

Die Vorrichtung zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens beinhaltet übliche Werkzeuge zur Erzeugung von Folien, vorzugsweise mit einer Dicke von weniger als 1 mm aus der Schmelze heraus. Dem folgt ein Behandlungsraum, in welchem Rollen und Umlenksysteme so angeordnet sind (in grober Näherung z. B. einer Folienbeschichtungsanlage vergleichbar), dass eine entsprechende Verweilzeit erreichbar ist. Bevorzugt sind Kristallisationsbereich und SSP-Bereich des Behandlungsraumes voneinander getrennt, wobei die Trennlinie flexibel sein kann.

Die Erfindung wird nachfolgend in einem Ausführungsbeispiel an Hand einer Zeichnung näher beschrieben. Die Zeichnung zeigt die erfindungsgemäße Vorrichtung in einer Prinzipdarstellung.

Aus einem Polymerisationsreaktor 20 heraus gelangt das schmelzflüssige Polymerisat in eine Formgebungseinheit, hier ein Folienauszug 21, z. B. in Form eines Extruders. Anschließend gelangt die ausgezogene Folie 4 direkt über eine Schleuse 22 in eine, mit Stickstoff gefüllte Behandlungskammer 1. Diese Behandlungskammer 1 besteht aus einem ersten Abteil 5, in welchem übliche Temperaturbedingungen für eine Kristallisation herrschen, sowie einem zweiten Abteil 6 mit üblichen Temperaturbedingungen für eine Nachkondensation. Eine Schleuse 1.1 in einer Zwischenwand ermöglicht es auch, das erste Abteil mit Luft zu füllen.

Rollensysteme mit Umlaufrollen 2, 3 sind so angeordnet, dass eine möglichst lange Folienbahn in der Behandlungskammer 1 erreicht wird bzw. eine ausreichende Verweilzeit der Folie 4 erreicht wird.

Die kristallisierte und nachkondensierte Folie 4 verlässt die Behandlungskammer 1 durch eine weitere Schleuse 31 und wird in einer Wickelstation 30 für einen Transport 40 zu einer Weiterverarbeitung aufgewickelt. Der Wickelstation 30 vorgeschaltet ist vorzugsweise eine nicht dargestellte Kühleinrichtung, in der die Folie 4 auf unter 100°C, ggf. auf Raumtemperatur gekühlt wird. An die Stelle der Wickelstation 30 kann ebenso eine Schneid- oder Granuliereinrichtung oder dergleichen treten.

Die Erfindung ist nicht auf diese Ausführungsform begrenzt, vielmehr kann auch eine Vielfadendüse an die Stelle des Folienauszuges treten.

#### Patentansprüche

1. Verfahren zur thermischen Behandlung von PET, insbesondere hochmolekularer PET ( $IV > 0,5$ ), die aus einer Schmelze gewonnen und nachfolgend kristallisiert und in fester Phase nachkondensiert werden, **dadurch gekennzeichnet**, dass aus der Schmelze heraus eine Folienbahn erzeugt wird und diese direkt nachfolgend einer Kristallisation und Nachkondensation in fester Phase unterzogen wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Folienbahn vorzugsweise unter trockenen Erstarrungsbedingungen der Schmelze ausgezogen wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Behandlungstemperatur nahe an der Schmelztemperatur liegt.
4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass Kristallisation und Nachkondensation in einer Inertgasatmosphäre erfolgen.
5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Ausziehen der Folienbahn und die Kristallisation in normaler Atmosphäre (Luft) und die Nachkondensation in einer Inertgasatmosphäre erfolgen.
6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch ge-

kennzeichnet, dass das Inertgas Stickstoff oder CO<sub>2</sub> ist.

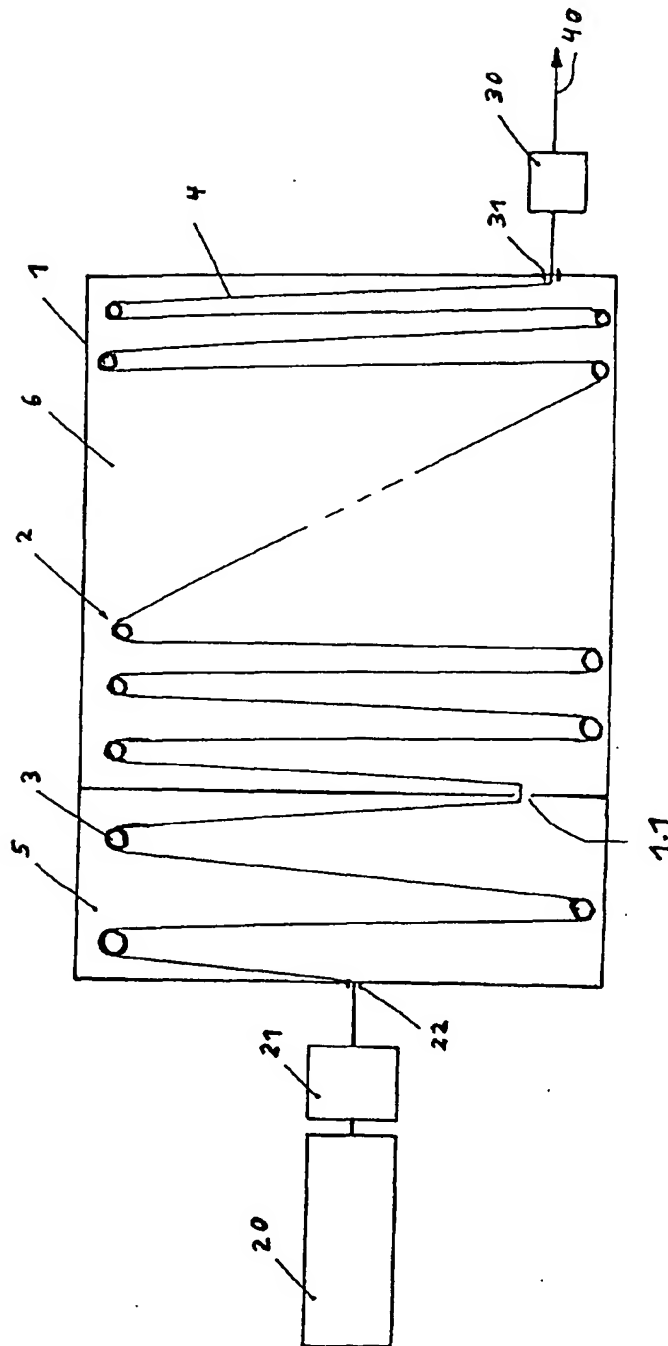
7. Vorrichtung zur thermischen Behandlung von PET, insbesondere zur Durchführung des Verfahrens nach Anspruch 1 mit einer Folienauszugsvorrichtung (21) aus einer Schmelze heraus und einem Behandlungsgefäß zur Kristallisation und Nachkondensation von PET, dadurch gekennzeichnet, dass eine Behandlungskammer (1) Rollen (3, 2) und Rollenumlenksysteme zur Führung einer Folienbahn (4) enthält, wobei die Behandlungskammer (1) in Abteile (5, 6) zur Kristallisation (5) und Nachkondensation (6) unterteilt ist und Schleusen (22, 31, 1.1) aufweist.

8. Vorrichtung nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Abteile (5, 6) der Behandlungskammer (1) flexibel einteilbar sind.

---

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

---



DERWENT-ACC-NO: 2000-680538  
DERWENT-WEEK: 200067  
COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Thermal treatment of high molecular weight  
polyethylene terephthalate  
by converting into film, crystallizing and post-condensing

INVENTOR: RUF, A

PATENT-ASSIGNEE: BUEHLER AG[BUHL]

PRIORITY-DATA: 1999DE-1019357 (April 28, 1999)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE
PAGES	MAIN-IPC	
DE 19919357 A1	November 2, 2000	N/A
004	C08G 063/183	

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO
APPL-DATE		
DE 19919357A1	N/A	1999DE-1019357
April 28, 1999		

INT-CL (IPC): C08G063/183; C08G063/88 ; C08J005/18 ;  
C08L067/00

ABSTRACTED-PUB-NO: DE 19919357A

BASIC-ABSTRACT: NOVELTY - A polyethylene terephthalate  
(PET) melt with an IV  
value greater than 0.5 is converted into a film strip (4)  
and immediately  
crystallized (5) before a post condensation stage (6).

DETAILED DESCRIPTION - An INDEPENDENT CLAIM is made for the  
process equipment  
which comprises a film extruder (21), a treatment chamber  
(1), rolls (2,3)  
forming a film (4) diverting and guiding arrangement and  
sluices (1.1,22,31).  
The treatment chamber has two compartments, one (5) for  
film crystallization,  
the other (6) for post condensation.

USE - For thermal treatment of PET film using high molecular weight PET with an IV value greater than 0.5.

ADVANTAGE - The process is greatly simplified and shortened.

DESCRIPTION OF DRAWING(S) - The drawing shows the process plant.

treatment chamber 1

guiding and diverting rolls 2,3

film strip 4

crystallization compartment 5

post-condensation compartment 6

extruder 21

sluices 22,31,1.1

CHOSEN-DRAWING: Dwg.1/1

TITLE-TERMS:

THERMAL TREAT HIGH MOLECULAR WEIGHT POLYETHYLENE  
TEREPHTHALATE CONVERT FILM  
POST CONDENSATION

DERWENT-CLASS: A23 A32

CPI-CODES: A05-E04A; A05-E04D; A10-D05; A11-B02;

ENHANCED-POLYMER-INDEXING:

Polymer Index [1.1]

018 ; S9999 S1285\*R ; S9999 S1649\*R ; K9723 ; L9999

L2506\*R ; L9999

L2653 L2506 ; P0884 P1978 P0839 H0293 F41 D01 D11 D10  
D19 D18 D31

D50 D63 D90 E21 E00 ; S9999 S1387

Polymer Index [1.2]

018 ; ND07 ; N9999 N5845 ; J9999 J2915\*R ; N9999  
N5970\*R ; N9999

N6939\*R ; J9999 J2960 J2915 ; B9999 B3678 B3554 ; B9999  
B5094 B4977

B4740

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C2000-207166